



Attorney Docket No. 1639.1035

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Mikio YAMAZAKI

Application No.: 10/645,879

Group Art Unit: Unassigned

Filed: August 22, 2003

Examiner: Unassigned

For: MULTI-LAYERED ORGANIC ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTOCONDUCTOR

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

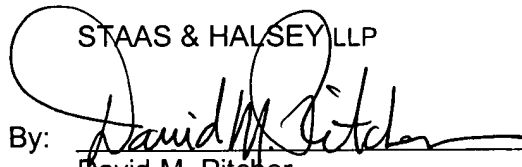
Japanese Patent Application No(s). 2003-191016

Filed: July 3, 2003

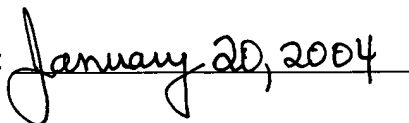
It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By: 
David M. Pitcher
Registration No. 25,908

Date:



1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 3 日
Date of Application:

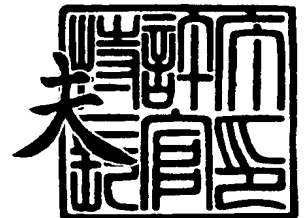
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 9 1 0 1 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 9 1 0 1 6]

出 願 人 富 士 電 機 画 像 デ バ イ ス 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 1 9 3 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P01253

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/06

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県松本市筑摩四丁目 1 8 番 1 号 富士電機画像デバイス株式会社内

 【氏名】 山崎 幹夫

【特許出願人】

 【識別番号】 399045008

 【氏名又は名称】 富士電機画像デバイス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088339

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 篠部 正治

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-245876

 【出願日】 平成14年 8月26日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 122494

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9910336

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

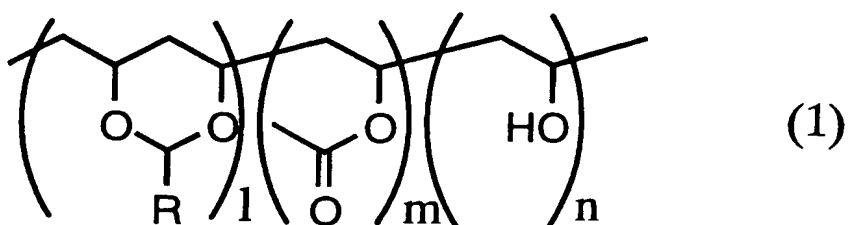
【発明の名称】 積層型有機電子写真感光体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性基体上に下引層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に備え、前記下引層が熱硬化性樹脂を含み、前記電荷発生層が電荷発生材料と有機結着樹脂を含む積層型有機電子写真感光体において、前記有機結着樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算分子量分布の多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が 4.0 以上であって、重量平均分子量が 7.0×10^4 以上であることを特徴とする積層型有機電子写真感光体。

【請求項 2】 電荷発生層の有機結着樹脂が下記化学式（1）に示すアルキルアセタール化ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 1 記載の積層型有機電子写真感光体。

【化 1】



（1、m、n）は整数、Rは炭素数 1 以上のアルキル基または水素原子をあらわす。）

【請求項 3】 電荷発生層の有機結着樹脂が、重量平均分子量が異なり、分子量分布において、互いに重なり合う分子量領域を有する 2 種類以上のアルキルアセタール化ポリビニルアルコールの混合物を主成分とすることを特徴とする請求項 2 記載の積層型有機電子写真感光体。

【請求項 4】 電荷発生層における電荷発生材料／有機結着樹脂の重量比率が 7／3 乃至 5／5 であることを特徴とする請求項 3 記載の積層型有機電子写真感光体。

【請求項 5】 下引層が露光光散乱機能と光生成電荷の基体への輸送機能を備える微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちいずれか一項記

載の積層型有機電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は下引層を備え、電荷発生層と電荷輸送層を主要機能層とする積層型有機電子写真感光体に関し、特に電荷発生層に用いられる有機結着樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真感光体はカールソンの発明（USP 2297691）以来、多くのタイプの感光体が開発されてきた。主なものとして、アモルファスシリコン、セレン、セレン-テルル化合物、セレン-砒素化合物、酸化亜鉛など無機系の光導電性材料を使用する無機系感光体と、以下に説明する有機感光体等がある。有機感光体はフタロシアニン類、アゾ化合物などの有機顔料系からなる光導電性機能材料を主成分とする電荷発生材料と、これらの電荷発生材料が受光して生成する電子または正孔を電荷輸送層表面へ輸送する機能を有する電荷輸送材料とを各々有機結着樹脂に溶解または分散させた層の積層を使用するものであって、前記各材料を溶解または分散させた塗布液を用いて円筒状導電性基体上に機能分離型積層有機薄膜として被着させることにより形成される。

【0003】

前述した、いわゆる機能分離型の有機電子写真感光体の場合、電荷発生層と電荷輸送層は導電性基体上に直接積層形成されることもあるが、多くは下引層を介して形成される。下引層としては、アルミニウム基体ではその陽極酸化膜であるアルマイト層が形成されることもあるが、コストを重視する場合は安価な有機樹脂材料を層形成材料とすることが多い。電荷発生層は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の極薄い膜厚の層であって上述のような顔料粒子を有機結着樹脂中に分散させた層である。一方電荷輸送層はポリカーボネート樹脂またはその他種々の有機結着樹脂中に比較的分子量の電荷輸送材料を溶解して分子分散状態とした層であり、膜厚は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが多い。

【0004】

プリンターやデジタル複写機、ファクシミリ送受信機あるいはこれらの機能を複合させたデジタル画像複合機などでは、感光体の露光光源として一般的な白色光源の光の波長より長波長で、発振波長が635～780 nm程度の半導体レーザーや発光ダイオードを用いる場合が多いので、このような長波長光に感度を有する感光体が必要とされ、既に開発もされている。例えば前述のフタロシアニン類は他の電荷発生材料と比較して前記のような半導体レーザーの発振波長領域での吸光度が大きく、かつ、このような長波長領域において優れた電荷発生能力を有するため、半導体レーザーを光源とする各前記装置に搭載される感光体の電荷発生材料として広く検討されている。

【0005】

現在、そのような長波長領域において優れた電荷発生能力を有するフタロシアニンとしては、中心金属として銅、アルミニウム、インジウム、バナジウム、チタニウムなどを有する化合物が知られている（特開昭53-89433号公報、USP3816118、特開昭57-145748号公報、USP3825422など）。

一方、アナログ複写機等でハロゲン光などの白色光を光源として用いる装置では、400～650 nm程度の光波長領域に感度を有するビスアゾあるいは更に長波長の領域に感度を有するトリシアゾ化合物を電荷発生材料として用いた積層型有機電子写真感光体が主流となっている。

【0006】

感光体は一般的に光照射時の電荷発生機能の他、電気特性として帯電性が良好であること、暗減衰が小さいこと、残留電位が低いこと、さらに、これらの特性が繰り返し使用により大きく変化しないことなどが要求される。特に機能分離型の積層有機薄膜構造を有する有機感光体においては、導電性基体と有機薄膜あるいは有機薄膜同士の密着性が十分であることが感光体特性、機械的強度、画像品質を確保するために必須の条件である。さらに下引層を有する場合には電荷発生層は、その上側下側共に有機薄膜に挟まれるため、それら両有機薄膜との良好な密着性を確保するには、顔料粒子を有機結着させて層を形成するための有機結着

樹脂の選定が極めて重要である。つまり電荷発生層は、導電性基体または上下の有機薄膜との密着性が不十分な有機結着樹脂を用いた場合、感光体に要求される前述の電気特性における所望の水準を達成できないのである。

【0007】

しかし、殊に近年、プリンター等の装置本体の小型化、低コスト化に伴い、感光体の円筒状導電性基体の半径が小径化しているので、有機感光層にかかる応力がいっそう増大してきており、積層型感光層の各感光層間ならびに円筒状基体と感光層との間の密着力のいっそうの増大が求められている。さらに、下引層の被着を前提にしないと得られないようなレベルの電気特性が求められている。このような市場の要求に対応するためには下引層として高価なアルマイト層に変えて、低コスト化を図るために有機樹脂を層形成材料とする下引層が多用されてきている。この場合、金属基体表面に対する密着性が優れている樹脂として開発されたアルキルアセタール化ポリビニルアルコール樹脂を電荷発生層における有機結着樹脂（層形成樹脂）として用いると、前述の有機樹脂を層形成材料とする下引層との密着性は必ずしも十分とは言えない状況が出てきている。

【0008】

その理由は、前述の有機樹脂を層形成材料とする下引層には有機樹脂のみを下引層として用いる場合と、下引層における導電性を制御して感光体の電気特性を調整する目的や露光光の多重反射によって画像上に生じる干渉縞状の画像障害を防止する目的等で、金属酸化物微粒子などの充填物を添加する場合とがあるが、いずれの下引層でも、特に層形成材料として熱硬化性樹脂を含む樹脂を用いると、その上にアルキルアセタール化ポリビニルアルコール樹脂を有機結着樹脂（層形成樹脂）とする電荷発生層を積層形成する場合は、アルミニウムなどの導電性基体上に直接前記電荷発生層を形成する場合よりも、むしろ密着性が劣る傾向があるからである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

また、こうした有機感光体における積層感光層の形成については、一般的に量産性に優れる浸漬塗布法を採用する場合が多い。特に電荷発生層を形成する場合

は、硬化温度が130℃以上の高い熱硬化樹脂などを用いると感光体の電気特性が劣化するので採用ができないか、または採用しても、その樹脂に最適な熱硬化温度条件での処理が困難である。そのために電荷発生層表面の耐溶剤性が充分高いとは言えないので、次の工程である電荷輸送層塗布に際して、既に形成済の電荷発生層が電荷輸送層塗布液中に溶け出して汚染するという問題がある。そのような汚染された電荷輸送層塗布液を継続して使用し、繰り返して電荷輸送層を形成し続けると、次第に電気特性が変動していつて、終には基準値外となったり、製品の色調などの外観が変化して一定の基準を満たさなくなるなど、量産安定性に関する問題が生じる。

【0010】

このように、積層型有機電子写真感光体においては、電荷発生層とその両面に隣接する両層との密着性と、電荷輸送層の浸漬塗布時における塗布液の汚染とその汚染による電気特性への悪影響の克服が重要な技術課題となっている。

以上述べた点に鑑みて、本発明の目的は、下引層と電荷発生層間、電荷発生層と電荷輸送層間の密着性に優れ、電荷輸送層の浸漬塗布時において電荷発生層による塗布液の汚染の問題が無く、量産安定性に優れた電荷発生層を備えた積層型有機電子写真感光体を提供することである。

【0011】

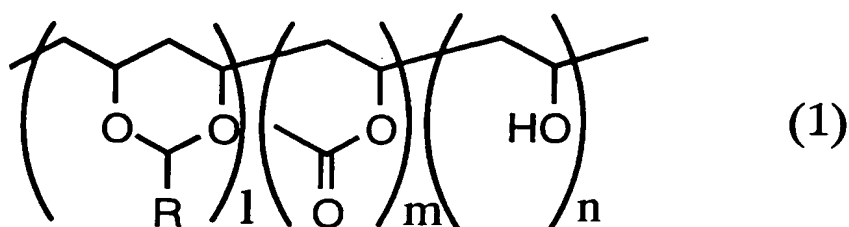
【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明によれば、導電性基体上に下引層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に備え、前記下引層が熱硬化性樹脂を含み、前記電荷発生層が電荷発生材料と有機結着樹脂を含む積層型有機電子写真感光体において、前記有機結着樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算分子量分布の多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が4.0以上であって、重量平均分子量を 7.0×10^4 以上としたので、前記目的が達成される。

請求項2記載の発明によれば、電荷発生層の有機結着樹脂が下記化学式（1）に示すアルキルアセタール化ポリビニルアルコールである請求項1記載の積層型有機電子写真感光体とすることが好ましい。

【0012】

【化2】



【0013】

(1、m、n)は整数、Rは炭素数1以上のアルキル基または水素原子をあらわす。)

請求項3記載の発明によれば、電荷発生層の有機結着樹脂が、重量平均分子量が異なり、分子量分布において、互いに重なり合う分子量領域を有する2種類以上のアルキルアセタール化ポリビニルアルコールの混合物を主成分とする請求項2記載の積層型有機電子写真感光体とすることがより好ましい。

請求項4記載の発明によれば、電荷発生層の有機結着樹脂がアルキルアセタール化ポリビニルアルコールであって、電荷発生層における電荷発生材料／有機結着樹脂の重量比率が7／3乃至5／5である請求項3記載の積層型有機電子写真感光体とすることが望ましい。

【0014】

請求項5記載の発明によれば、下引層が露光光散乱機能と光生成電荷の基体への輸送機能を備える微粒子を含有する請求項1乃至4のうちいずれか一項記載の積層型有機電子写真感光体とすることがより望ましい。

本発明にかかる積層型有機電子写真感光体において、前記のような分子量分布の多分散度を有する有機結着樹脂を用いるためには、一種類の有機結着樹脂を用いても良いが、複数種の樹脂を混合して用いる方が適切な分子量分布の多分散度に制御し易いので好ましい。複数種の有機結着樹脂の混合の好ましい例としては、前記一般式(1)に示すアルキルアセタール化ポリビニルアルコール誘導体の中から好適な組合せを見出すことができる。特に良好な膜の密着性と浸漬塗布時における電荷輸送層塗布液への電荷発生層の溶け出し防止を両立させるためには、低分子量と中～高分子量のアルキルアセタール化ポリビニルブチラールを適切

な割合で混合して前述の分子量分布に調整することが、量産安定性の観点からも望ましい。以下の説明では、好ましい例として、前記アルキルアセタール化ポリビニルアルコール誘導体を用いた積層型有機電子写真感光体について説明するが、他の樹脂であってもよい。

【0015】

本発明にかかる有機結着樹脂の多分散度や重量平均分子量を満たす電荷発生層を有する感光体が、感光層間の密着度の改善効果および電荷輸送層の浸漬塗布時における電荷発生層の溶け出し防止効果等を奏することについては、以下のよう

（末端基の効果）

前記密着度の改善や溶け出し防止効果は、本発明にかかる電荷発生層の有機結着樹脂の持つ接着性能に深く関係する。一般に高分子樹脂接着剤の接着力はその化学構造式における水酸基の数、特にその末端基の水酸基の数の影響が大きい。高分子量と低分子量の高分子化合物（樹脂）では後者の方が末端基の数が多いので、相対的に低分子量の樹脂の接着力がより優れる。

【0016】

以下、本発明にかかる前記アルキルアセタール化ポリビニルアルコールの一種であるポリビニルブチラールについて説明する。ポリビニルブチラールはポリ酢酸ビニルの加水分解によってポリビニルアルコールを得、更にこれをブチラール化して得られる。これらの反応の収率は100%ではないので、末端基の構造としては水酸基、アセトキシ基、カルボキシ基の3種が主に考えられる。これら3種は極性が大きいためいずれも接着に寄与するが、その接着力への影響力はそれぞれ異なっていると考えられる。従って、末端基の効果を単純に比較することは難しいが、上記3種類の末端基が高分子量と低分子量の高分子化合物（樹脂）において、等しい確率（割合）で生じるとすれば、末端自体の数は同じ重量を取った場合、やはり低分子量の化合物（樹脂）の方が多いため、結果的に低分子量の樹脂の接着力が優れることとなる。

【0017】

（分子内水素結合の効果）

高分子量の化合物では、分子内で水酸基同士が、分子自身の折れ曲がりなどによって接近し、水素結合を形成する確率が高い。そのため、溶液中では分子が自由に運動していたとしても成膜の過程で濃縮され、膜中では分子全体が折れ曲がり、畳み込まれた構造となるので、そのような分子の塊において表面に露出して他の分子と相互作用が可能な水酸基は結果として少なくなる。一方、相対的に低分子量の化合物では分子内で水酸基同士が水素結合を形成して、接着に寄与しなくなる確率は低いので、高分子量の化合物よりも接着力に優れたものとなる。

【0018】

さらに、有機結着樹脂を用いた電荷発生層における電荷発生材料（以下顔料）対有機結着樹脂の重量比率は、前述のように顔料／樹脂の重量比率で7／3乃至5／5が好ましいことの根拠を以下説明する。

有機結着樹脂を用いた電荷発生層での顔料対樹脂の重量比率において全固形分重量を10としたとき、顔料の比率が7を超えると電荷発生層塗布液での分散安定性を達成するために各顔料粒子をバラバラに分離するに必要な樹脂の量が不足し、顔料の凝集とそれに引き続く粗大顔料塊の沈降が顕著となり、同時に塗布膜での欠陥が顕著となるなどの不具合を生じる。また、このような前記顔料比率で作成された電荷発生層上に電荷輸送層を浸漬塗布法により作成する場合、電荷発生層の電荷輸送層塗布液への溶けだしによる汚染も顕著となる。

【0019】

一方で、前記顔料比率が5未満となるような場合には、必要な感度特性が達成されなかったり、連続印字後の残留電位上昇などのランニング電位変動増大が生じる。従って、有機結着樹脂として、特にアルキルアセタール化ポリビニルアルコールを用い、かつ、前記顔料／樹脂の重量比率で7／3乃至5／5の範囲に電荷発生層の固形分比率を制御することによって良好な塗布膜品質および電気特性が達成される。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の積層型有機電子写真感光体に関し、図を用いて詳細に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下、説明する実施例に限定されるもので

はない。

図1は本発明にかかる積層型有機電子写真感光体10にかかる要部断面図であり、導電性基体1の外表面上に下引層2、電荷発生層3、電荷輸送層4をこの順に形成したことを示す。電荷発生層3と電荷輸送層4とを合わせたものを感光層5ということもある。

【0021】

以下、本発明の内容を詳細に説明する。導電性基体としては、各種金属、例えば、アルミニウム製の円筒や導電性プラスチック製フィルムなどを用いることができる。ガラスやアクリル、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレートなどの成型体、シート材などに電極を付与したものも用いることができる。

下引層としては、メラミン、エポキシ等の熱硬化性樹脂とともにカゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ナイロン、セルロースなどの絶縁性高分子、あるいはポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリアニンなどの導電性高分子、あるいはこれらの高分子に露光光散乱機能と光生成電荷の基体への輸送機能を備える酸化チタン、酸化亜鉛などの金属酸化物やその他の微粒子等を含有せしめたものを用いることができる。

【0022】

電荷発生層に使用される電荷発生材料にはフタロシアニンやビスアゾ化合物等がある。このうち、フタロシアニンはその化学構造式中のベンゼン環がハロゲン原子、置換されてもよいアルキル基等の置換基を有してもよく、また中心核が銅、アルミニウム、インジウム、バナジウム、チタニウム、錫などの遷移金属あるいは重金属、またはそれらの酸化物、ハロゲン化物を有するフタロシアニンがあってよい。

本発明にかかる電荷発生層用有機結着樹脂は、前記フタロシアニンと共に用いられることが多いが、複写機用途の電子写真感光体においてよく用いられるビスアゾ化合物とともに用いることもできる。

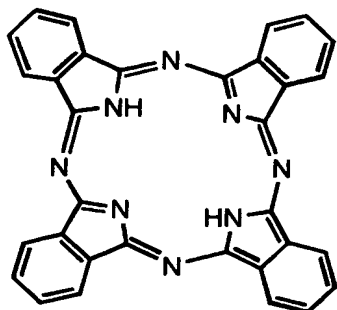
【0023】

このようなビスアゾ化合物の具体例については後に示す。フタロシアニン、ビスアゾ化合物は共に結晶多形を示すことが知られているが、本発明では前記結晶

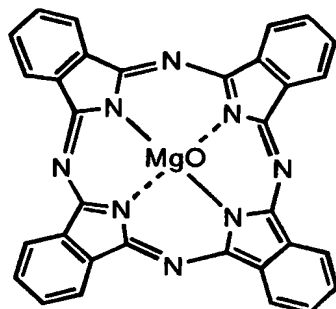
多形はそのうちいずれのものでもよい。ただし、結晶粒径については、電荷発生層塗布液中における粒径が300 nm以下、好ましくは200 nm以下程度となるように分散処理されたフタロシアニンが特に好ましい。以下、このようなフタロシアニン化合物、ビスアゾ化合物の具体的化学構造式をそれぞれ示す。

【0024】

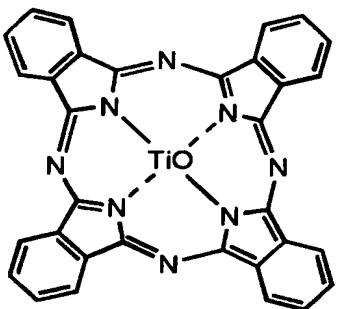
【化3】



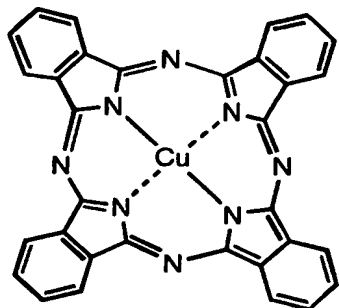
(2-1)



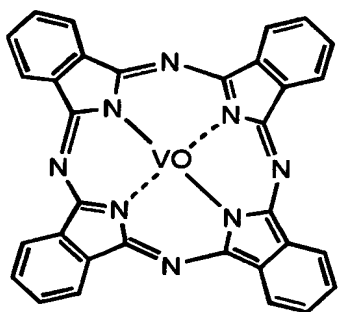
(2-2)



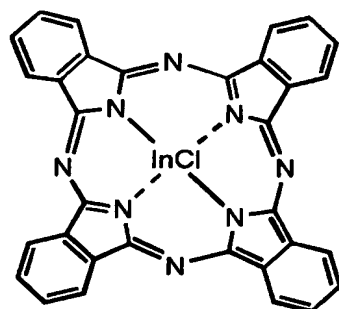
(2-3)



(2-4)



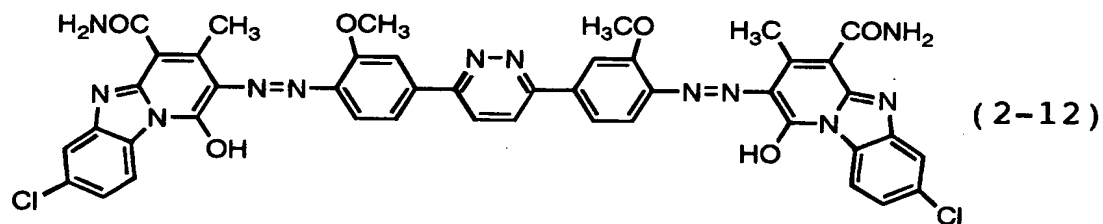
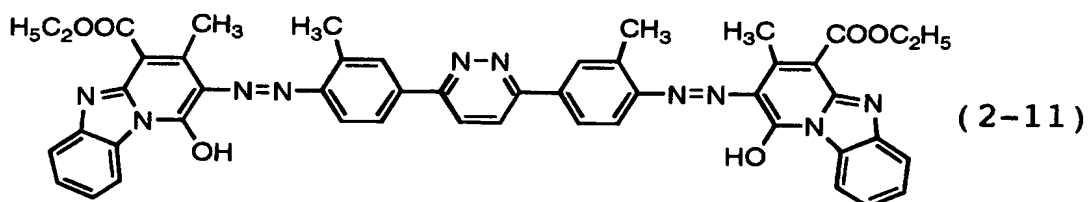
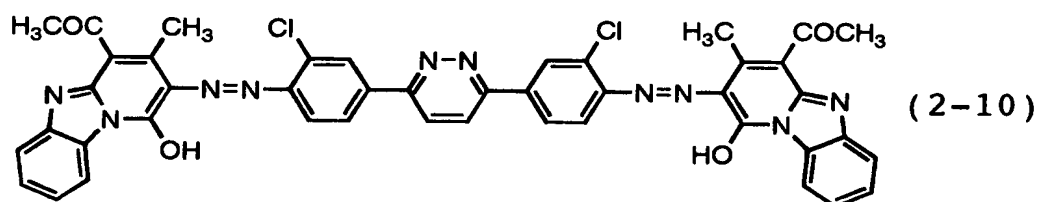
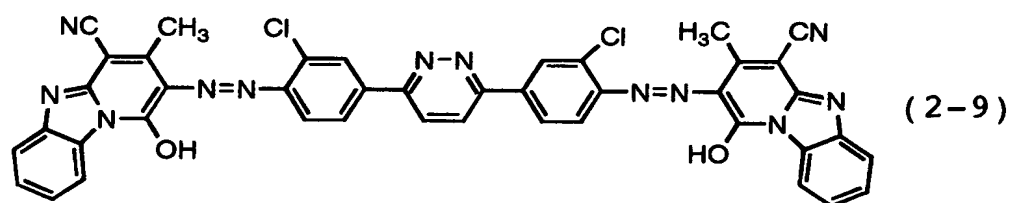
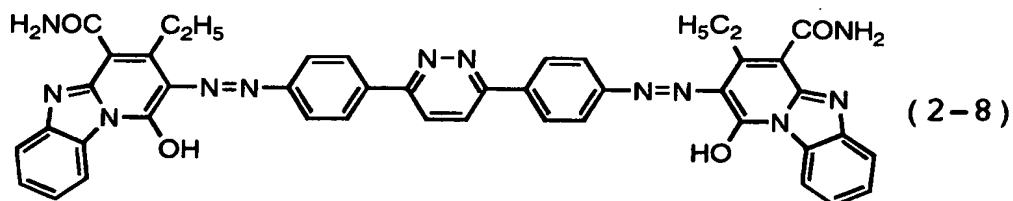
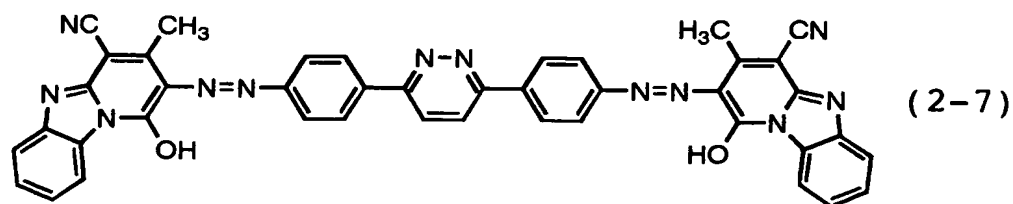
(2-5)



(2-6)

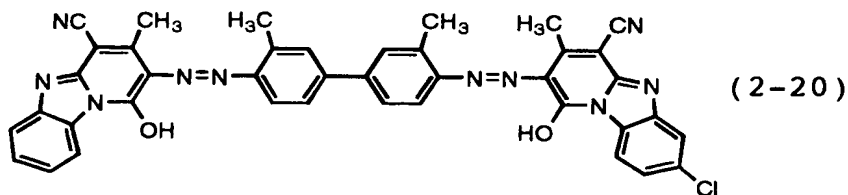
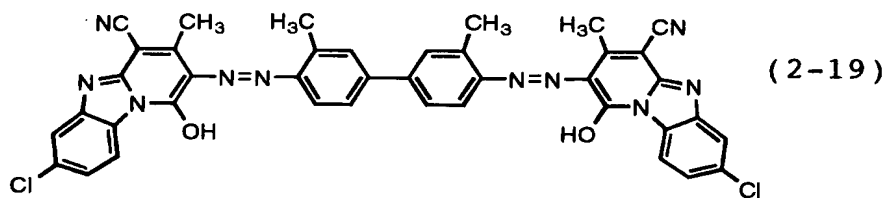
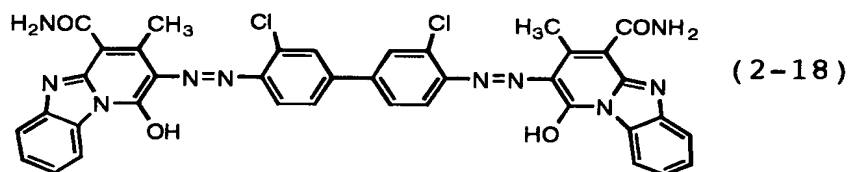
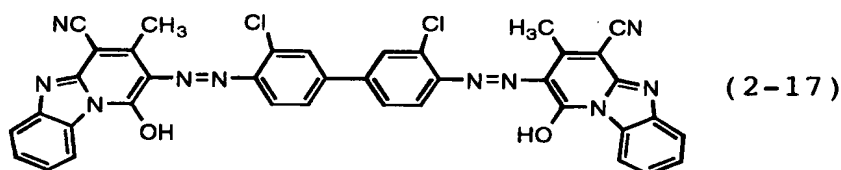
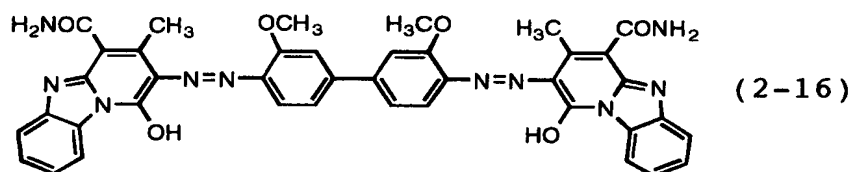
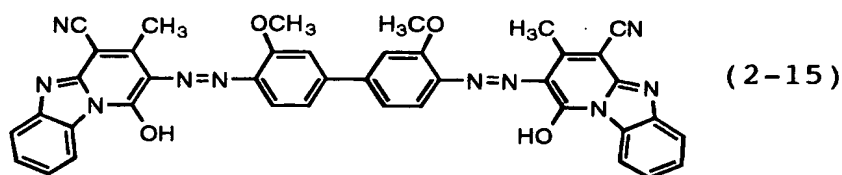
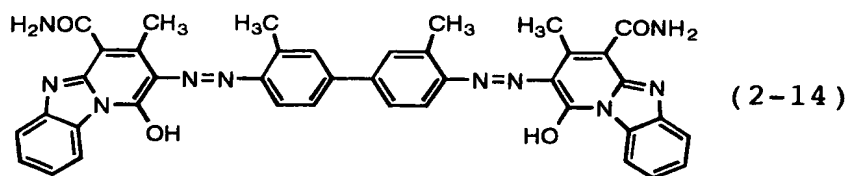
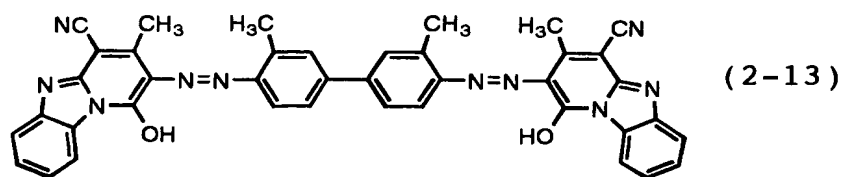
【0025】

【化 4】



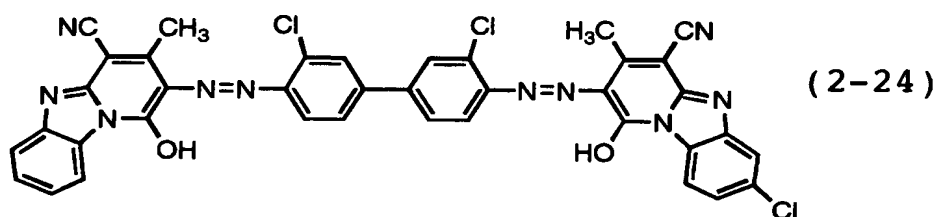
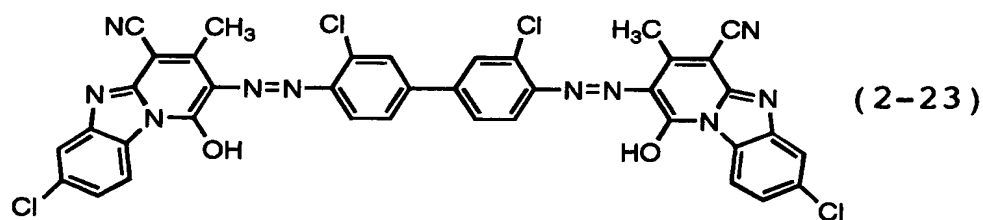
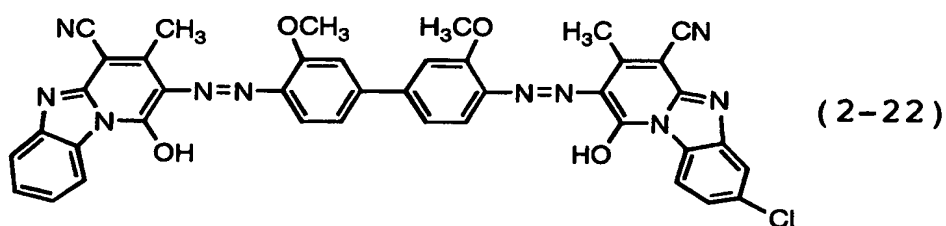
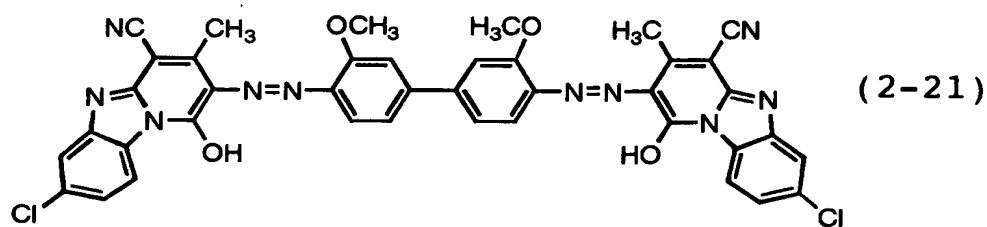
【0026】

【化 5】



【0027】

【化 6】



【0028】

良好な分散状態を得、均一な電荷発生層を形成するためには塗布液溶媒の選択も重要であるが、本発明においては、塩化メチレン、1、2—ジクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフランなどエーテル系炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチルなどのエステル類、エチルセロソルブなどのエーテル類などを用いることができる。

本発明においては、塗布、乾燥後の前記電荷発生層における電荷発生材料／有機結着樹脂の重量比率が5／5以上7／3以下となるように、塗布液中での非晶質チタニルフタロシアニンと有機結着樹脂比率を調整することが望ましい。

【0029】

前述のように、本発明における電荷発生層中の有機結着樹脂の分子量分布は一種類の樹脂によって達成されてもよいが、複数種の有機結着樹脂の混合によって達成することが現実的には調整が容易のため好ましい。混合する場合には、特に密着性を高める目的でポリスチレン換算重量平均分子量が $1.0 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^4$ 程度の低分子量のアルキルアセタール化ポリビニルアルコールをポリスチレン換算重量平均分子量が $8 \times 10^4 \sim 1.8 \times 10^5$ 程度の中～高分子量のアルキルアセタール化ポリビニルアルコールに加えることが好ましい。これらの混合樹脂は混合前の分子量分布において互いに重なり合う分子量領域を有しており、混合後にゲル浸透クロマトグラフィによって分子量分布を調べると、一つの分子量分布を示した。本発明では、混合後にも、分子量分布が重なり合うことなく、互いに明確に分離した分子量分布を有するものではない樹脂が好ましい。

【0030】

本発明においては、隣り合う2つの分子量分布曲線が次の条件(1)または(2)のうち、どちらか一方を満たす場合、2つの分子量分布が重なり合った状態にあるものと判定する。

即ち、クロマトグラムにおいて、2つの分子量分布をあらわす2つの分布曲線に着目し、それらの分布曲線を各分布の検出強度の最大値を1として規格化する。また、それぞれの分布曲線に囲まれており、かつ、それらの分布曲線のピーク位置を中心としてその分布曲線の半値幅と等しい幅を持つ帯状の領域をそれぞれの分布曲線について考え、これらを半値幅領域と名づける。その時、

(1) 一方の分布曲線内の該半値幅領域に他方の分布をあらわす分布曲線の裾の部分が重なり合っているか、または、互いの分布曲線の該半値幅領域に互いの曲線の裾が重なり合っており、かつ、それらの重なり合った領域の面積が0でない場合、

(2) 前記の規格化された2つの分布曲線が交点を持ち、かつ、該交点の高さが $1/e$ 以上である場合(ここで e は自然対数の底である。)、の少なくとも一方を満たす場合に、2つの分子量分布が互いに重なり合う分子量領域を有すると判定する。

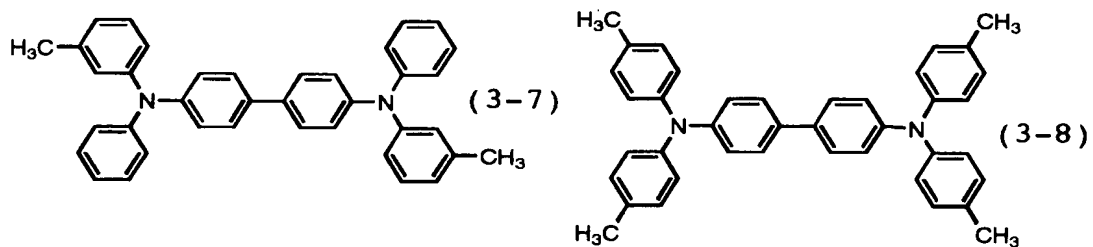
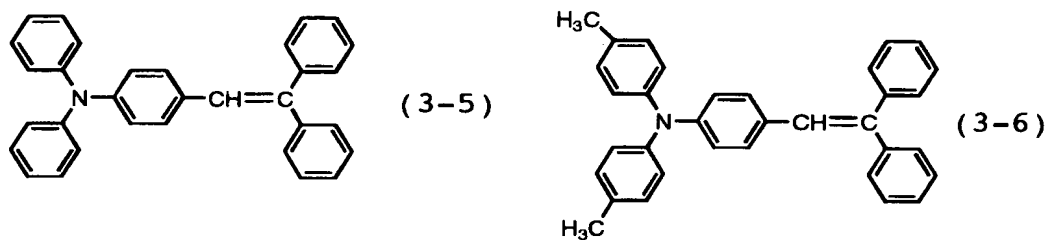
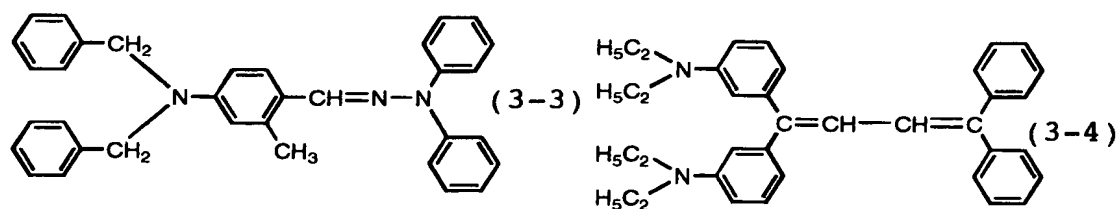
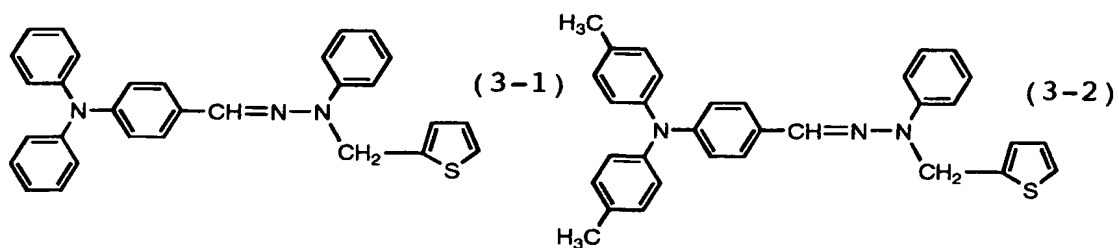
【0031】

以上述べた組成物を適宜配合して電荷発生層塗布液を作成し、更にサンドミル、ペイントシェーカーなどの分散処理装置を用いて前記塗布液を処理することにより、顔料粒子の粒径を所望の大きさに調整し、塗工に用いる。塗工方法として量産的には浸漬法が好ましいが、フィルムコーター、バーコーター、アプリケーションターなどによる塗布にも適用できる。

電荷輸送層は、電荷輸送材料単体または、電荷輸送材料を有機結着樹脂と共に適切な溶媒に溶解させた塗布液を作成し、これを浸漬法を用いて電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成される。電荷輸送材料は複写機、プリンター、ファクシミリ送受信機などにおける感光体の正負の帯電方式に応じて適宜正孔輸送性を有する物質または電子輸送性を有する物質を用いる。これらの物質は公知の物質（例えば、Borsenberger, P.M. and Weiss D.S. eds "Organic Photoreceptors for Imaging Systems" Marcel Dekker Inc. 1993 のなかに例示されている）の中から適切なものを選んで用いることができる。正孔輸送材料としては各種ヒドラゾン、スチリル、ジアミン、ブタジエン、インドール化合物あるいはこれらの混合物、電子輸送材料としては各種ベンゾキノン誘導体、フェナントレンキノン誘導体、スチルベンキノン誘導体、アゾキノン誘導体がある。正孔輸送材料の具体的化学構造式の例を次に示す。

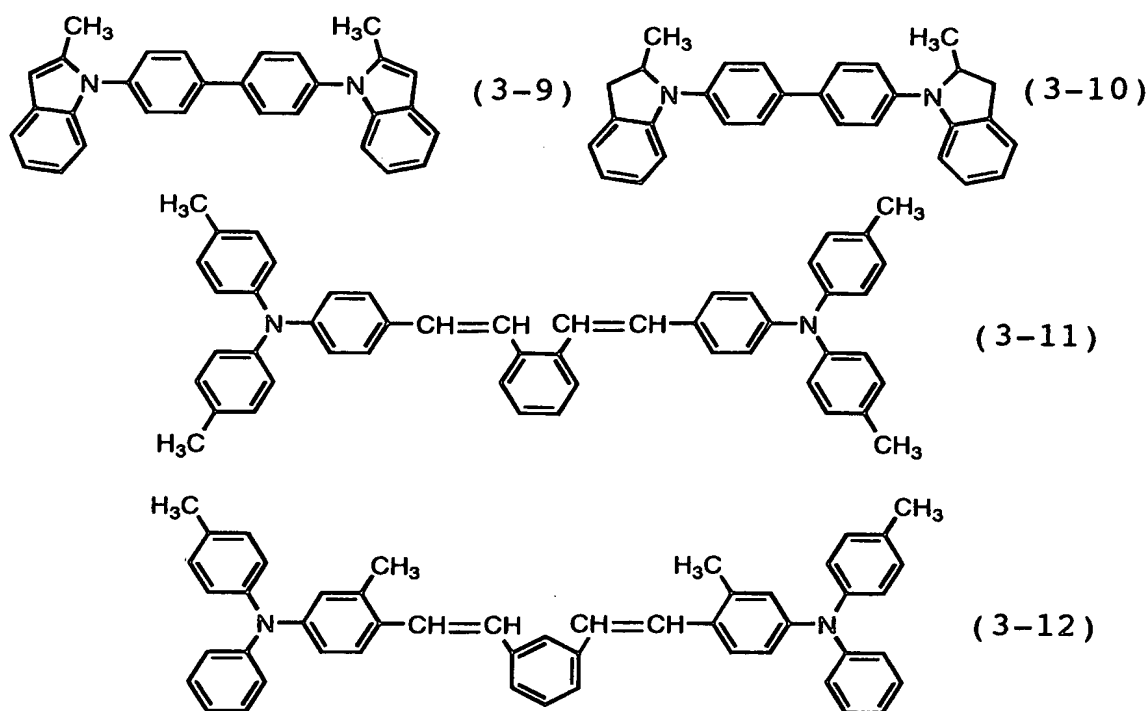
【0032】

【化 7】



【0033】

【化 8】



【0034】

これらの電荷輸送材料とともに電荷輸送層を形成する有機結着樹脂としては、膜強度、耐摩耗性の観点から、ポリカーボネート系高分子化合物が広く用いられている。これらのポリカーボネート系高分子化合物としては、ビスフェノールA型、C型、Z型などがあり、また、これらを構成するモノマー単位を含む共重合体を用いてもよい。かかるポリカーボネート高分子化合物の最適分子量範囲は10000～100000である。この他には、ポリエチレン、ポリフェニレンエーテル、アクリル、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、セルロース樹脂およびこれらの共重合体を用いることもできる。電荷輸送層の膜厚は感光体の帯電特性、耐摩耗性などを考慮すれば、3～50 μm の範囲となるよう形成することが好ましい。また、表面の平滑性を得るため、シリコンオイルを適宜添加してもよい。必要に応じて電荷輸送層上にさらに表面保護層を設けてもよい。

【0035】**【実施例】**

以下、本発明にかかる積層型有機電子写真感光体が優れていることを、電荷発生層の有機結着樹脂について本発明にかかる実施例 1～24 と本発明に含まれない比較例 1～17 との比較、下引層について熱硬化性樹脂の有無の比較、および、より好ましい例として、下引層における酸化チタンの有無についての比較から明らかにする。しかし、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

実施例 1～5 では電荷発生層中の有機結着樹脂として、種々の重量平均分子量を有する市販の樹脂を組み合わせることにより、重量平均分子量を本発明の範囲内で 5 種類に変えた有機結着樹脂を用いて感光体を形成した。

【0036】

実施例 6～10 では前記実施例 1～5 と対応する同じ電荷発生層を用い、下引層を実施例 1～5 のビニルフェノール樹脂と熱硬化性樹脂であるメラミン樹脂と酸化チタンの混合層から酸化チタンを除いたものとしたことが異なる。

実施例 11～15 では前記実施例 1～5 に対して、それぞれ下引層を熱硬化性樹脂である臭素化エポキシ樹脂と酸化チタンとしたことが異なる。

実施例 16～20 では前記実施例 1～5 に対して、それぞれ下引層を熱硬化性樹脂である臭素化エポキシ樹脂のみとしたことが異なる。

比較例 1～3 は前記実施例 1～5 と同じ下引き層を用い、電荷発生層中の有機結着樹脂を変えて、その樹脂の重量平均分子量および／または多分散度を本発明外の 3 種類の感光体とした。

【0037】

比較例 4～6 では前記比較例 1～3 の下引層をビニルフェノール樹脂とメラミン樹脂のみとしたことが異なる。

比較例 7～9 では前記比較例 1～3 の下引層を熱可塑性樹脂であるナイロン樹脂のみとしたことが異なる。

比較例 10～12 では前記比較例 1～3 の下引き層を臭素化エポキシ樹脂と酸化チタンに変えたことが異なる。

比較例 1 3 ~ 1 5 では前記比較例 1 ~ 3 の下引き層を臭素化エポキシ樹脂のみに変えたことが異なる。

【0 0 3 8】

(実施例 1)

導電性基体である外径 2 4 m m、長さ 2 4 3 m m のアルミニウム円筒の外周に、ビニルフェノール樹脂（丸善石油化学製マルカリンカー（登録商標）MH-2）1. 5 k g、メラミン樹脂（三井化学社製ユーバン（登録商標）2 0 H S）1. 5 k g、アミノシラン処理された酸化チタン微粒子 7 k g をメタノール 7 5 k g、ブタノール 1 5 k g に分散させて調製した塗布液を浸漬塗工し、温度 1 4 5 °C で 3 0 分乾燥し、膜厚 5 μ m の下引層を形成した。

この下引層上に電荷発生材料として前記化学式（2-3）で表わされる分子構造を有し、かつ、H i l l e r らによって調べられた相 I I に属する結晶型を有するチタニルフタロシアニン（W. H i l l e r et. Z. K r i s t a l l o g r. 1 5 9 p p 1 7 3 （1 9 8 2））0. 1 k g と、有機結着樹脂としてアルキルアセタール化ポリビニルアルコールに属するポリビニルブチラール樹脂である積水化学工業株式会社製エスレック B H - 3 と同エスレック B L - 1 とを重量比にて 3 対 1 で混合した混合物 0. 1 k g をジクロロメタン 9. 8 k g に溶解、分散させて調製した塗布液を浸漬塗工し、温度 8 0 °C で 3 0 分乾燥して膜厚 0. 2 μ m の電荷発生層を形成した（エスレックは登録商標、以下同）。

【0 0 3 9】

ゲル浸透クロマトグラフィー法によって、理論段数 1 6 0 0 0 段相当のカラムおよび示差屈折率検出器を用い、クロロホルムを溶出溶媒とし、試料濃度を 1. 0 m g / m l、流出速度を 1. 0 m l / 分、カラム温度を 4 0 °C として測定した混合有機結着樹脂の分子量分布は、ポリスチレン換算重量平均分子量が $1. 7 \times 10^5$ であり、重量平均分子量 / 数平均分子量（多分散度）が 4. 0 であった。

この電荷発生層上に電荷輸送材料として前記化学式（3-11）で示されるスチルベン化合物 0. 9 k g、有機結着樹脂としてポリカーボネート樹脂（出光興産製 タフゼット（登録商標）B-500）1. 1 k g をジクロロメタン 5. 5 k g に溶解した塗布液を浸漬塗工し、温度 9 0 °C で 6 0 分乾燥して 2 0 μ m の電

荷輸送層を形成し、積層型有機電子写真感光体を作成した。

【0040】

(実施例 2)

電荷発生層に用いる有機結着樹脂として、アルキルアセタール化ポリビニルアルコールに属するポリビニルブチラール樹脂である積水化学工業株式会社製エスレック BM-1 と前記同エスレック BL-1 とを重量比にて 3:1 で混合した混合物 0.1 kg を用いる以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。このようにして混合した樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 8.3×10^4 であり、重量平均分子量/数平均分子量 (多分散度) は 5.0 であった。

(実施例 3)

電荷発生層に用いる有機結着樹脂として、アルキルアセタール化ポリビニルアルコールに属するポリビニルブチラール樹脂である前記積水化学工業株式会社製エスレック BH-3 と同エスレック BX-L とを重量比にて 3 対 1 で混合した混合物 0.1 kg を用いる以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。このようにして混合した樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 1.5×10^5 であり、重量平均分子量/数平均分子量 (多分散度) は 4.9 であった。

【0041】

(実施例 4)

電荷発生層に用いる有機結着樹脂として、アルキルアセタール化ポリビニルアルコールに属するポリビニルブチラール樹脂である電気化学工業株式会社製デンカブチラール 3000-K と前記積水化学工業株式会社製エスレック BL-1 とを重量比にて 3 対 1 で混合した混合物 0.1 kg を用いる以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。このようにして混合した樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 8.3×10^4 であり、重量平均分子量/数平均分子量 (多分散度) は 4.2 であった。

【0042】

(実施例 5)

電荷発生層に用いる有機結着樹脂として、アルキルアセタール化ポリビニルアルコールに属する前記電気化学工業株式会社製デンカブチラール 3000-K と

前記積水化学工業株式会社製エスレック BL-1 とを重量比にて 1:1 で混合した混合物 0.1 kg を用いる以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。このようにして混合した樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 7.5×10^4 であり、重量平均分子量/数平均分子量（多分散度）は 4.2 であった。

【0043】

（比較例 1）

電荷発生層に用いる有機結着樹脂として、前記積水化学工業株式会社製エスレック BX-1 の 0.1 kg を単独で用いる以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 1.8×10^5 であり、重量平均分子量/数平均分子量（多分散度）は 3.9 であった。

（比較例 2）

電荷発生層に用いる有機結着樹脂として、前記積水化学工業株式会社製エスレック BL-1 の 0.1 kg を単独で用いる以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 6.3×10^4 であり、重量平均分子量/数平均分子量（多分散度）は 4.1 であった。

【0044】

（比較例 3）

電荷発生層に用いる有機結着樹脂として、前記積水化学工業株式会社製エスレック BX-1 と前記同エスレック BL-1 とを重量比にて 5:95 で混合した混合物 0.1 kg を用いる以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。このようにして混合した樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 6.5×10^4 であり、重量平均分子量/数平均分子量（多分散度）は 3.9 であった。

（実施例 6）

下引層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引層膜厚を $1 \mu\text{m}$ とするほかは実施例 1 と同様に感光体を作成した。

【0045】

（実施例 7）

下引層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは実施例 2 と同様に感光体を作成した。

(実施例 8)

下引層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは実施例 3 と同様に感光体を作成した。

【0046】

(実施例 9)

下引層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは実施例 4 と同様に感光体を作成した。

(実施例 10)

下引層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは実施例 5 と同様に感光体を作成した。

【0047】

(比較例 4)

下引層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは比較例 1 と同様に感光体を作成した。

(比較例 5)

下引層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは比較例 2 と同様に感光体を作成した。

【0048】

(比較例 6)

下引層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは比較例 3 と同様に感光体を作成し

た。

(比較例 7)

次のように下引層を作成するほかは比較例 1 と同様にして感光体を作成した。ナイロン樹脂（東レ（株）製 CM8000）0.5 kg をメタノール 14.75 kg、塩化メチレン 74.75 kg の混合溶媒に溶解し、下引層塗布液とした。該下引層塗布液を浸漬塗布法によってアルミ基体上に成膜し、80℃、30 分乾燥して膜厚 1 μ m の下引層を得た。

【0049】

(比較例 8)

比較例 7 における下引層を作成するほかは比較例 2 と同様にして感光体を作成した。

(比較例 9)

比較例 7 における下引層を作成するほかは比較例 3 と同様にして感光体を作成した。

(実施例 11)

次の方法で下引き層を作成するほかは、実施例 1 と同様にして感光体を作成した。導電性基体である外径 24 mm 長さ 24.3 mm のアルミニウム円筒の外周に、低臭素化エポキシ樹脂（チバガイギー社製アラルダイト（登録商標）AER 8024）1.8 kg、硬化剤として HT9506（チバガイギー社）1.2 kg、アミノシラン処理された酸化チタン微粒子 7 kg をジクロロメタン 75 kg、ブタノール 15 kg に分散させて調製した塗布液を浸漬塗工し、温度 180℃で 3 時間乾燥し、膜厚 5 μ m の下引き層を形成した。

【0050】

(実施例 12)

実施例 11 にて形成した下引き層を用いる以外は実施例 2 と同様にして感光体を作成した。

(実施例 13)

実施例 11 にて形成した下引き層を用いる以外は実施例 3 と同様にして感光体を作成した。

(実施例 14)

実施例 11 にて形成した下引き層を用いる以外は実施例 4 と同様にして感光体を作成した。

【0051】

(実施例 15)

実施例 11 にて形成した下引き層を用いる以外は実施例 5 と同様にして感光体を作成した。

(比較例 10)

実施例 11 における下引き層を作成するほかは比較例 1 と同様にして感光体を作成した。

(比較例 11)

実施例 11 における下引き層を作成するほかは比較例 2 と同様にして感光体を作成した。

【0052】

(比較例 12)

実施例 11 における下引き層を作成するほかは比較例 3 と同様にして感光体を作成した。

(実施例 16)

下引き層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引き層膜厚を $1\mu\text{m}$ とするほかは実施例 11 と同様に感光体を作成した。

(実施例 17)

下引き層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引き層膜厚を $1\mu\text{m}$ とするほかは実施例 12 と同様に感光体を作成した。

【0053】

(実施例 18)

下引き層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引き層膜厚を $1\mu\text{m}$ とするほかは実施例 13 と同様に感光体を作成した。

作成した。

(実施例 19)

下引き層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引き層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは実施例 14 と同様に感光体を作成した。

【0054】

(実施例 20)

下引き層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引き層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは実施例 15 と同様に感光体を作成した。

(比較例 13)

下引き層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引き層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは比較例 10 と同様に感光体を作成した。

【0055】

(比較例 14)

下引き層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引き層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは比較例 11 と同様に感光体を作成した。

(比較例 15)

下引き層にアミノシラン処理された酸化チタン微粒子を添加せず、電気特性を調整する目的で下引き層膜厚を $1\ \mu\text{m}$ とするほかは比較例 12 と同様に感光体を作成した。

【0056】

(実施例 21)

実施例 1 において、電荷発生層中のチタニルフタロシアニンと樹脂混合物の重量比をチタニルフタロシアニン 7.0 (0.14 kg)、樹脂混合物 3.0 (0.06 kg) とするほかは実施例 1 と同様に感光体を作成した。

(実施例 22)

実施例1において、電荷発生層中のチタニルフタロシアニンと樹脂混合物の重量比をチタニルフタロシアニン 6.5 (0.13 kg)、樹脂混合物 3.5 (0.07 kg) とするほかは実施例1と同様にして感光体を作成した。

【0057】

(実施例 23)

実施例1において、電荷発生層中のチタニルフタロシアニンと樹脂混合物の重量比をチタニルフタロシアニン 6.0 (0.12 kg)、樹脂混合物 4.0 (0.08 kg) とするほかは実施例1と同様にして感光体を作成した。

(実施例 24)

実施例1において、電荷発生層中のチタニルフタロシアニンと樹脂混合物の重量比をチタニルフタロシアニン 5.5 (0.11 kg)、樹脂混合物 4.5 (0.09 kg) とするほかは実施例1と同様にして感光体を作成した。

【0058】

(比較例 16)

実施例1において、電荷発生層中のチタニルフタロシアニンと樹脂混合物の重量比をチタニルフタロシアニン 7.5 (0.15 kg)、樹脂混合物 2.5 (0.05 kg) とするほかは実施例1と同様にして感光体を作成した。

(比較例 17)

実施例 1 において、電荷発生層中のチタニルフタロシアニンと樹脂混合物の重量比をチタニルフタロシアニン 4.5 (0.09 kg)、樹脂混合物 5.5 (0.11 kg) とするほかは実施例 1 と同様にして感光体を作成した。

【0059】

上述した実施例 1～20 と比較例 1～15 において作成した感光体の電子写真特性を下記の方法で評価した。感光体表面を暗所にてコロナ放電により -650 V に帯電せしめた後、コロナ放電終了直後の表面電位 V_0 を測定した。続いて暗所で 5 秒間放置後の表面電位 V_5 を測定し、式 (1) で定義される帯電後 5 秒における電位保持率 V_{K5} (%) を求めた。

【0060】

【数 1】

$$V_{ks} = \frac{V_s}{V_0} \times 100 \quad (1)$$

【0061】

次に再度感光体表面を暗所にてコロナ放電により -650 V に帯電せしめた後コロナ放電を中止し、暗所にて表面電位を -600 V まで減衰させた時点で、ハロゲンランプを光源としバンドパスフィルターを用いて 780 nm に分光した露光光を、感光体表面での輻射密度が $1.0\text{ }\mu\text{W cm}^{-2}$ となるように照射した。このようにして露光光を表面電位が -600 V となった時点から表面電位が -100 V となるまで光減衰するのに要する露光量を E_{100} ($\mu\text{J cm}^{-2}$) (露光量の逆数が感度であるが、感度の評価に多用されるので、以下感度と言えはこの露光量を表す) として求めた。前記実施例 1～20 および比較例 1～15 にて作成した感光体の初期電気特性を表 1 に示す。

【0062】

【表 1】

| | 下引層 | 保持率 V k 5 / % | 感度 $E_{100}/$ $\mu J c m^{-2}$ | 重量平均分子 量 | 多 分 散 度 |
|--------|------------------------------------|------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------|
| 実施例 1 | ビニルフェ ノール/メラ ミン樹脂 + 酸化チタン | 98.0 | 0.55 | 1.7×10^5 | 4.0 |
| 実施例 2 | | 97.5 | 0.58 | 8.3×10^4 | 5.0 |
| 実施例 3 | | 96.0 | 0.60 | 1.5×10^5 | 4.9 |
| 実施例 4 | | 97.0 | 0.53 | 8.3×10^4 | 4.2 |
| 実施例 5 | | 97.5 | 0.56 | 7.5×10^4 | 4.2 |
| 比較例 1 | | 96.0 | 0.52 | 1.8×10^5 | 3.9 |
| 比較例 2 | | 96.5 | 0.61 | 6.3×10^4 | 4.1 |
| 比較例 3 | | 97.0 | 0.54 | 6.5×10^4 | 3.9 |
| 実施例 6 | ビニルフェ ノール/メラ ミン樹脂 | 96.0 | 0.54 | 1.7×10^5 | 4.0 |
| 実施例 7 | | 95.3 | 0.54 | 8.3×10^4 | 5.0 |
| 実施例 8 | | 94.5 | 0.57 | 1.5×10^5 | 4.9 |
| 実施例 9 | | 95.5 | 0.50 | 8.3×10^4 | 4.2 |
| 実施例 10 | | 94.5 | 0.53 | 7.5×10^4 | 4.2 |
| 比較例 4 | | 95.0 | 0.55 | 1.8×10^5 | 3.9 |
| 比較例 5 | | 94.5 | 0.59 | 6.3×10^4 | 4.1 |
| 比較例 6 | | 93.9 | 0.52 | 6.5×10^4 | 3.9 |
| 比較例 7 | ナイロン樹 脂のみ | 95.2 | 0.57 | 1.8×10^5 | 3.9 |
| 比較例 8 | | 94.8 | 0.56 | 6.3×10^4 | 4.1 |
| 比較例 9 | | 94.2 | 0.54 | 6.5×10^4 | 3.9 |
| 実施例 11 | 臭素化エポ キシ樹脂 + 酸化チタン | 96.9 | 0.51 | 1.7×10^5 | 4.0 |
| 実施例 12 | | 97.5 | 0.53 | 8.3×10^4 | 5.0 |
| 実施例 13 | | 95.9 | 0.52 | 1.5×10^5 | 4.9 |
| 実施例 14 | | 96.6 | 0.54 | 8.3×10^4 | 4.2 |
| 実施例 15 | | 97.5 | 0.52 | 7.5×10^4 | 4.2 |
| 比較例 10 | | 96.9 | 0.58 | 1.8×10^5 | 3.9 |
| 比較例 11 | | 96.8 | 0.55 | 6.3×10^4 | 4.1 |
| 比較例 12 | | 97.2 | 0.53 | 6.5×10^4 | 3.9 |
| 実施例 16 | 臭素化エポ キシ樹脂 | 95.5 | 0.53 | 1.7×10^5 | 4.0 |
| 実施例 17 | | 94.9 | 0.52 | 8.3×10^4 | 5.0 |
| 実施例 18 | | 95.1 | 0.51 | 1.5×10^5 | 4.9 |
| 実施例 19 | | 94.5 | 0.54 | 8.3×10^4 | 4.2 |
| 実施例 20 | | 95.0 | 0.55 | 7.5×10^4 | 4.2 |
| 比較例 13 | | 95.1 | 0.56 | 1.8×10^5 | 3.9 |
| 比較例 14 | | 94.8 | 0.57 | 6.3×10^4 | 4.1 |
| 比較例 15 | | 94.2 | 0.54 | 6.5×10^4 | 3.9 |

【0063】

表中、多分散度は重量平均分子量／数平均分子量で表される。

JIS K 5400に規定される碁盤目テープ法により、上述した実施例1～20と比較例1～15において作成した感光体の電荷発生層の密着性試験を行った。ただし、碁盤目の隙間の間隔は1mmとした。結果を表2に示す。採点は前記JIS K 5400に従って行った。以下に「JISハンドブック」（塗料 1990 29 日本規格協会 p 146）より評価基準を引用する。

評価点10……切り傷1本ごとが細く、両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥れが無い。評価点8……切り傷の交差点にわずかな剥れがあつて正方形の一目一目に剥れが無く、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内。評価点6……切り傷の両側と交点に剥れがあつて、欠損部の面積は全正方形面積の5～15%。評価点4……切り傷による剥れの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15～35%。評価点2……切り傷による剥れの幅が4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35～65%。評価点0……剥れの面積は全正方形面積の65%以上。

【0064】

上述した実施例1～20と比較例1～15において、電荷発生層まで形成し電荷輸送層の未形成の感光体中間製品が電荷輸送層形成のための浸漬塗布に際して電荷輸送層塗布液を汚染するかどうかを次のように調査した。

前記感光体中間製品を、前記実施例1に述べた電荷輸送層塗布液1リットルを満たしたアルミニウム製円筒容器に3日間密閉浸漬した。次に前記電荷輸送層塗布液を容器より取り出し、透明ガラス瓶に詰め替えて、塗布液のマンセル表色系による色相Hを測定し、未使用の塗布液と変色の程度を比較することによって電荷発生層の電荷輸送層塗布液への溶け出しの程度を比較した。色相の測定はミノルタカメラ株式会社製分光測色計CR200を用いて行った。

【0065】

マンセル表色系とは、色の独立した三属性である色相、明度、彩度を感覚的に等間隔尺度に配列したものであり、JIS Z 8721で表示方法が制定されている。このうち色相Hは赤（5R）、黄赤（5YR）、黄（5Y）、黄緑（5GY）、緑（5G）、青緑（5BG）、青（B）、青紫（PB）、紫（P）赤紫

(5 R P) の 1 0 色を基本色相とし、各間隔はそれぞれ 1 0 等分される。

【 0 0 6 6 】

【表 2】

| | 下引層 | 基 盤 目 試 験 評 価 点 | 電荷発生層 塗布液の色 相H | 重量平均分子 量 | 多分散度 |
|--------|--------|--------------------------|----------------------|-------------------|------|
| 実施例 1 | ビニルフ | 10 | 8.7Y | 1.7×10^5 | 4.0 |
| 実施例 2 | エノール/ | 10 | 9.0Y | 8.3×10^4 | 5.0 |
| 実施例 3 | メラミン | 10 | 8.9Y | 1.5×10^5 | 4.9 |
| 実施例 4 | 樹脂 + 酸 | 10 | 9.2Y | 8.3×10^4 | 4.2 |
| 実施例 5 | 化チタン | 10 | 8.8Y | 7.5×10^4 | 4.2 |
| 比較例 1 | | 7 | 9.0Y | 1.8×10^5 | 3.9 |
| 比較例 2 | | 8 | 3.0GY | 6.3×10^4 | 4.1 |
| 比較例 3 | | 7 | 2.8GY | 6.5×10^4 | 3.9 |
| 実施例 6 | ビニルフ | 8 | 8.8Y | 1.7×10^5 | 4.0 |
| 実施例 7 | エノール/ | 9 | 9.1Y | 8.3×10^4 | 5.0 |
| 実施例 8 | メラミン | 9 | 9.0Y | 1.5×10^5 | 4.9 |
| 実施例 9 | 樹脂 | 8 | 9.2Y | 8.3×10^4 | 4.2 |
| 実施例 10 | | 9 | 8.9Y | 7.5×10^4 | 4.2 |
| 比較例 4 | | 7 | 9.0Y | 1.8×10^5 | 3.9 |
| 比較例 5 | | 8 | 3.0GY | 6.3×10^4 | 4.1 |
| 比較例 6 | | 7 | 2.8GY | 6.5×10^4 | 3.9 |
| 比較例 7 | ナイロン | 2 | 9.1Y | 1.8×10^5 | 3.9 |
| 比較例 8 | 樹脂 | 8 | 3.2GY | 6.3×10^4 | 4.1 |
| 比較例 9 | | 4 | 3.0GY | 6.5×10^4 | 3.9 |
| 実施例 11 | 臭素化エ | 10 | 8.6Y | 1.7×10^5 | 4.0 |
| 実施例 12 | ポキシ樹 | 10 | 9.0Y | 8.3×10^4 | 5.0 |
| 実施例 13 | 脂 + 酸化 | 10 | 8.3Y | 1.5×10^5 | 4.9 |
| 実施例 14 | チタン | 10 | 9.0Y | 8.3×10^4 | 4.2 |
| 実施例 15 | | 10 | 8.5Y | 7.5×10^4 | 4.2 |
| 比較例 10 | | 8 | 9.0Y | 1.8×10^5 | 3.9 |
| 比較例 11 | | 9 | 2.8GY | 6.3×10^4 | 4.1 |
| 比較例 12 | | 8 | 2.8GY | 6.5×10^4 | 3.9 |
| 実施例 16 | 臭素化エ | 8 | 8.5Y | 1.7×10^5 | 4.0 |
| 実施例 17 | ポキシ樹 | 9 | 9.2Y | 8.3×10^4 | 5.0 |
| 実施例 18 | 脂 | 9 | 8.7Y | 1.5×10^5 | 4.9 |
| 実施例 19 | | 8 | 9.4Y | 8.3×10^4 | 4.2 |
| 実施例 20 | | 9 | 8.9Y | 7.5×10^4 | 4.2 |
| 比較例 13 | | 7 | 9.0Y | 1.8×10^5 | 3.9 |
| 比較例 14 | | 8 | 3.0GY | 6.3×10^4 | 4.1 |
| 比較例 15 | | 7 | 3.0GY | 6.5×10^4 | 3.9 |

【0067】

表中、多分散度は重量平均分子量／数平均分子量で表される。

評価に供する前の電荷輸送層塗布液の色相は黄色相の 8.5 Y であった。この電荷輸送層塗布液が電荷発生層の溶け出しによる汚染があると、8.5 Y の数字が大きい方へ変わり、さらに汚染されると 10 Y を超えて黄緑相の 1 G Y になり、汚染とともにこの数字が大きくなる方向へ変化する。

表 2 に示すとおり、ポリスチレン換算分子量分布が、重量平均分子量／数平均分子量（多分散度） ≥ 4.0 であり、かつ、重量平均分子量が 7.0×10^4 以上なる関係を満たす樹脂を電荷発生層の有機結着樹脂として用いた実施例 1 ～ 20 においては、碁盤目試験結果が良好であり、かつ、溶け出し試験による電荷輸送層塗布液の変色が軽微であって電荷輸送層に対する汚染が少ない。

【0068】

さらに密着性は、酸化チタンを含有する実施例 1 ～ 5 と実施例 11 ～ 15 の方が酸化チタンを含まない実施例 6 ～ 10 と実施例 16 ～ 20 よりもやや良好という傾向が認められる。

一方、本発明の要件を満たさない比較例 1 ～ 15 においては、密着性と溶け出し試験の両方共に良好な結果を収めるものは無かった。ただし、同じ比較例の中でも酸化チタンの有無および熱硬化性樹脂の有無による密着性のレベルにやや差が見られた。

また、比較例 1、4、10、13 においては塗布液の変色の程度は実施例 1 ～ 5 と同程度で良好であるが、密着性が不十分であり、比較例 2、3、5、6、11、12、14、15 においては、密着性が不十分であると共に塗布液の変色も顕著であった。なお、上記碁盤目テープ試験によって生じた剥離は何れの場合も下引層と電荷発生層との界面で生じたものであった。

【0069】

以上をまとめると、実施例 1 ～ 5 と 11 ～ 15 の結果が密着度と塗布液の変色共、最も良く、下引層に酸化チタンを含まない実施例 6 ～ 10 と 16 ～ 20 の結果が続き、ここまでが本発明に含まれる。次に本発明外の比較例 1 ～ 3 と 10 ～ 12、その次に比較例 4 ～ 6 と 13 ～ 15 の結果となり、最下位グループは下引

層に熱可塑性樹脂のナイロン樹脂のみを用い、電荷発生層を本発明外のものにした比較例 7～9 の結果ということになる。

更に、電荷輸送層塗布液における電荷発生層の溶け出しが電気特性に与える影響を調べる目的で、溶け出し試験に使用後の電荷輸送層塗布液を用いて再度電気特性を調査した。即ち、下引層と電荷発生層は実施例 1～20 および比較例 1～15 に記載の方法によって作成し、一旦これらを感光体中間製品とし、各々の中間製品の上に、溶け出し試験に供した後および試験前の電荷輸送層塗布液を用いて、膜厚、塗布条件、乾燥条件を実施例 1 と同様にして感光体を作成した。表 3 に、表 1 に示した初期電気特性を参考までに示すと共に、溶け出し試験後の塗布液を用いた感光体の感度 ($E_{100}/\mu J cm^{-2}$) 特性の測定結果および溶け出し試験前後の塗布液を用いてそれぞれ作製した感光体の感度の変化を感度差として示す。

【0070】

【表 3】

| | 下引層 | 初期 保持 率V k 5 /% | 試験 後V k 5 /% | 初期感 度 E ₁₀₀ / μJ c m ⁻² | 試験後 E ₁₀₀ / μJ c m ⁻² | 試験 前後 での 感度 差 | 重量平均 分子量 | 多 分 散 度 |
|--------|------|-----------------------------|-----------------------|--|--|---------------------------|---------------------|------------------|
| 実施例 1 | ビニル | 98.0 | 98.2 | 0.55 | 0.57 | 0.02 | 1.7×10 ⁵ | 4.0 |
| 実施例 2 | フェノ | 97.5 | 97.3 | 0.58 | 0.56 | 0.02 | 8.3×10 ⁴ | 5.0 |
| 実施例 3 | ール/メ | 96.0 | 96.3 | 0.60 | 0.61 | 0.01 | 1.5×10 ⁵ | 4.9 |
| 実施例 4 | ラミン | 97.0 | 97.2 | 0.53 | 0.55 | 0.02 | 8.3×10 ⁴ | 4.2 |
| 実施例 5 | 樹脂+ | 97.5 | 98.3 | 0.56 | 0.55 | 0.01 | 7.5×10 ⁴ | 4.2 |
| 比較例 1 | 酸化チ | 96.0 | 96.1 | 0.52 | 0.53 | 0.01 | 1.8×10 ⁵ | 3.9 |
| 比較例 2 | タン | 96.5 | 95.5 | 0.61 | 0.50 | 0.11 | 6.3×10 ⁴ | 4.1 |
| 比較例 3 | | 97.0 | 95.0 | 0.54 | 0.45 | 0.09 | 6.5×10 ⁴ | 3.9 |
| 実施例 6 | ビニル | 96.0 | 96.1 | 0.53 | 0.45 | 0.08 | 1.7×10 ⁵ | 4.0 |
| 実施例 7 | フェノ | 95.3 | 95.4 | 0.54 | 0.46 | 0.08 | 8.3×10 ⁴ | 5.0 |
| 実施例 8 | ール/メ | 94.5 | 94.2 | 0.57 | 0.50 | 0.07 | 1.5×10 ⁵ | 4.9 |
| 実施例 9 | ラミン | 95.5 | 95.3 | 0.50 | 0.43 | 0.07 | 8.3×10 ⁴ | 4.2 |
| 実施例 10 | 樹脂 | 94.5 | 96.2 | 0.53 | 0.45 | 0.08 | 7.5×10 ⁴ | 4.2 |
| 比較例 4 | | 95.0 | 94.2 | 0.55 | 0.47 | 0.08 | 1.8×10 ⁵ | 3.9 |
| 比較例 5 | | 94.5 | 93.7 | 0.59 | 0.30 | 0.29 | 6.3×10 ⁴ | 4.1 |
| 比較例 6 | | 93.9 | 93.1 | 0.52 | 0.31 | 0.21 | 6.5×10 ⁴ | 3.9 |
| 比較例 7 | ナイロ | 95.2 | 94.2 | 0.57 | 0.48 | 0.08 | 1.8×10 ⁵ | 3.9 |
| 比較例 8 | ン樹脂 | 94.8 | 93.7 | 0.56 | 0.40 | 0.16 | 6.3×10 ⁴ | 4.1 |
| 比較例 9 | | 94.2 | 93.1 | 0.54 | 0.35 | 0.19 | 6.5×10 ⁴ | 3.9 |
| 実施例 11 | 臭素化 | 96.9 | 96.1 | 0.51 | 0.49 | 0.02 | 1.7×10 ⁵ | 4.0 |
| 実施例 12 | エポキ | 97.5 | 95.4 | 0.53 | 0.49 | 0.04 | 8.3×10 ⁴ | 5.0 |
| 実施例 13 | シ樹脂 | 95.9 | 94.2 | 0.52 | 0.48 | 0.04 | 1.5×10 ⁵ | 4.9 |
| 実施例 14 | +酸化 | 96.6 | 95.3 | 0.54 | 0.47 | 0.07 | 8.3×10 ⁴ | 4.2 |
| 実施例 15 | チタン | 97.5 | 96.2 | 0.52 | 0.48 | 0.04 | 7.5×10 ⁴ | 4.2 |
| 比較例 10 | | 96.9 | 94.2 | 0.58 | 0.50 | 0.08 | 1.8×10 ⁵ | 3.9 |
| 比較例 11 | | 96.8 | 93.7 | 0.55 | 0.41 | 0.14 | 6.3×10 ⁴ | 4.1 |
| 比較例 12 | | 97.2 | 93.1 | 0.53 | 0.34 | 0.19 | 6.5×10 ⁴ | 3.9 |
| 実施例 16 | 臭素化 | 95.5 | 95.0 | 0.53 | 0.48 | 0.05 | 1.7×10 ⁵ | 4.0 |
| 実施例 17 | エポキ | 94.9 | 94.4 | 0.52 | 0.48 | 0.04 | 8.3×10 ⁴ | 5.0 |
| 実施例 18 | シ樹脂 | 95.1 | 94.2 | 0.51 | 0.49 | 0.02 | 1.5×10 ⁵ | 4.9 |
| 実施例 19 | | 94.5 | 93.9 | 0.54 | 0.47 | 0.07 | 8.3×10 ⁴ | 4.2 |
| 実施例 20 | | 95.0 | 94.8 | 0.55 | 0.48 | 0.07 | 7.5×10 ⁴ | 4.2 |
| 比較例 13 | | 95.1 | 94.2 | 0.56 | 0.51 | 0.05 | 1.8×10 ⁵ | 3.9 |
| 比較例 14 | | 94.8 | 93.5 | 0.57 | 0.43 | 0.14 | 6.3×10 ⁴ | 4.1 |
| 比較例 15 | | 94.2 | 93.0 | 0.54 | 0.35 | 0.19 | 6.5×10 ⁴ | 3.9 |

【0071】

表中、多分散度は重量平均分子量／数平均分子量で表される。

表3によれば、実施例1～20で作製した感光体は溶け出し試験前後での感度差が0.01～0.08 ($\mu\text{J cm}^{-2}$) のように小さいが、表2において溶け出し量、即ち、変色の程度が大きい比較例2、3、5、6、8、9、11、12、14、15は溶け出し試験前後の電荷輸送層塗布液を用いて作製した各感光体の感度を比較すると、初期に対する感度の変動が0.09～0.29 ($\mu\text{J cm}^{-2}$) のように大きく、量産安定性に欠けることが確認される。また、変色の程度と電気特性（感度）の変化はそれぞれ対応していることもわかる。

【0072】

次に前記実施例1および実施例21～24および比較例16、17に記載のように電荷発生層の顔料／樹脂比率を変えた各感光体について、各感光体の製造工程における電荷輸送層塗布液浸漬試験後の電荷輸送層塗布液の色相Hと、前記各感光体を実機に装着し、初期明部電位に対する5000枚印字後の明部電位の変動値 ΔV_L とを測定した。その結果を表4に示す。

【0073】

【表4】

| | 顔料／樹脂 比率 | 電荷輸送層塗 布液の色相H | 明部電位変 動幅 $\Delta V_L/V$ |
|--------|-------------|------------------|----------------------------|
| 実施例 21 | 7／3 | 9.0Y | 3 |
| 実施例 22 | 6.5／3.5 | 8.9Y | 5 |
| 実施例 23 | 6／4 | 8.9Y | 5 |
| 実施例 24 | 5.5／4.5 | 8.8Y | 6 |
| 実施例 1 | 5／5 | 8.7Y | 6 |
| 比較例 16 | 7.5／2.5 | 3.0GY | 3 |
| 比較例 17 | 4.5／5.5 | 8.5Y | 15 |

【0074】

実施例1および実施例21～24においては電荷輸送層塗布液の汚染が少なく、かつ、5000枚連続印字前後での明部電位変動幅 ΔV_L は許容できる範囲であった。

一方、電荷発生層中の顔料／樹脂比率が本発明を超えるほど大きい比較例16

は、前記連続印字後の明部電位変動幅 ΔV_L は良好であったが、電荷発生層中の顔料粒子に対して有機結着樹脂の比率が小さいために電荷輸送層塗布液中への溶け出しが多く、塗布液も変色することが判る。表4では示さないが、別途表3と同様の溶け出し試験前後での E_{100} 感度差が大きかった。樹脂比率が大きく顔料比率の小さい比較例17は、おおむね逆の傾向を示し、前記連続印字後の明部電位変動幅 ΔV_L が15ボルトのように大きい値を示した。

【0075】

【発明の効果】

本発明によれば、導電性基体上に下引層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に備え、前記下引層が熱硬化性樹脂を含み、前記電荷発生層が電荷発生材料と有機結着樹脂を含む積層型有機電子写真感光体において、前記有機結着樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算分子量分布の多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が4.0以上であり、前記重量平均分子量が 7.0×10^4 以上である積層型有機電子写真感光体としたので、下引層と電荷発生層間、電荷発生層と電荷輸送層間の密着性に優れ、電荷輸送層の浸漬塗布時において電荷発生層による塗布液の汚染の問題が無く、量産安定性に優れた電荷発生層を備えた積層型有機電子写真感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

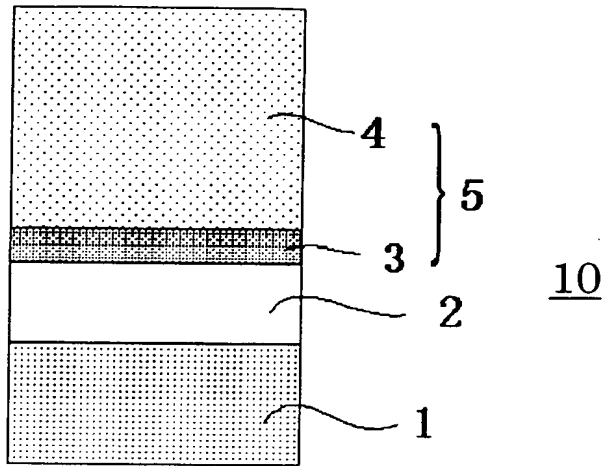
本発明にかかる積層型有機電子写真感光体の要部断面図

【符号の説明】

- 1 導電性基体
- 2 下引層
- 3 電荷発生層
- 4 電荷輸送層
- 5 感光層
- 10 積層型有機電子写真感光体

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電荷発生層に接する両層との密着性に優れ、電荷輸送層の浸漬塗布時の
おいて電荷発生層による塗布液の汚染が無く、量産安定性に優れた積層型有機電
子写真感光体の提供。

【解決手段】 導電性基体上に下引層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に備え、
前記下引層が熱硬化性樹脂を含み、前記電荷発生層が電荷発生材料と有機結着樹
脂を含み、この樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーによって得られるポリスチレ
ン換算分子量分布の多分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が4．0以上で
あり、前記重量平均分子量が 7×10^4 以上である積層型有機電子写真感光体と
する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 1 9 1 0 1 6 |
| 受付番号 | 5 0 3 0 1 1 1 0 0 6 9 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第二担当上席 0 0 9 1 |
| 作成日 | 平成 1 5 年 7 月 8 日 |

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 7 月 3 日

特願 2003-191016

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[399045008]

1. 変更年月日

1999年 7月19日

[変更理由]

新規登録

住 所

長野県松本市筑摩四丁目18番1号

氏 名

富士電機画像デバイス株式会社



Creation date: 02-12-2004
Indexing Officer: LMITCHELL2 - LAK MITCHELL
Team: OIPEScanning
Dossier: 10640122

Legal Date: 01-20-2004

| No. | Doccode | Number of pages |
|-----|---------|-----------------|
| 1 | PEFR | 3 |
| 2 | DRW | 6 |
| 3 | IDS | 5 |

Total number of pages: 14

Remarks:

Order of re-scan issued on